

17. 2. 2005

PA 1268145



# THE UNITED STATES OF AMERICA

**TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:**

**UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE**

**United States Patent and Trademark Office**

**January 04, 2005**

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

**APPLICATION NUMBER: 60/555,416**

**FILING DATE: March 23, 2004**

REC'D 10 MAR 2005

WIPO

PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



  
**P. R. GRANT**  
Certifying Officer

**PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET**

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

**INVENTOR(S)**

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)
Kousuke SHIOI		Chiba Japan

☐ Additional inventors are being named on the \_\_\_\_\_ separately numbered sheet(s) attached hereto**TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)**

PHOSPHOR AND PRODUCTION METHOD THEREOF

**CORRESPONDENCE ADDRESS**

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

**ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)**

- |  |                  |    |  |       |
|--|------------------|----|--|-------|
| <input checked="" type="checkbox"/> Specification<br>(Japanese Language) | Number of Pages  | 13 | <input type="checkbox"/> CD(s), Number   | _____ |
| <input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s)                           | Number of Sheets | 1  | <input type="checkbox"/> Other (specify) | _____ |
| <input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76         |                  |    |  |       |

**METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
- ☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
- ☐ The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

**FILING FEE  
AMOUNT (\$)****\$160.00**

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- ☒ No.
- ☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

SIGNATURE Sheldon I. LandsmanDATE March 23, 2004TYPED or PRINTED NAME Sheldon I. LandsmanREGISTRATION NO. 25,430TELEPHONE NO. (202) 293-7060DOCKET NO. P80552**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線又は可視光で効率よく励起され発光する蛍光体及びその製造方法、蛍光体を用いた発光装置に関する。この蛍光体は特に赤色発光に好適である。

【背景技術】

【0002】

紫外線又は可視光を効率よく発光することができる窒化物系化合物半導体などの発光素子と、紫外線又は可視光で効率よく励起され発光する蛍光体を組み合わせて、種々の発光波長の発光ダイオード（以下、LEDともいう）が開発されている。現在、このような用途への適用が検討されている蛍光体として、発光色が青色の $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、緑色の $3(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、赤色の $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ が開示されている（特許文献1参照）。これら3色の蛍光体を任意の割合で混合することによって、多くの発光色を作ることができるが、白色系の場合、赤色成分の $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 蛍光体の発光効率が他の蛍光体よりもかなり低いために混合割合が多くなるといった問題があった。更に、白色系では赤、緑、青の発光バランスにより白色を得ることができるが、赤色成分の発光効率が悪いために緑、青系蛍光体の発光量を低く抑えなければならず、高輝度の白色が得られなかった。

また、波長域300～410nmの長波長紫外線又は近紫外線により励起され発光する蛍光体は、発光スクリーン、例えばコンクリートやガラス等に混入され装飾板や間接照明器具などに使用されることが期待されているが、その効果を十分に発揮するためには、さらに発光輝度の高い蛍光体が要求される。

【特許文献1】 特開2002-203991号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】



本発明は、上述した問題の解決を目的とし、紫外線又は可視光で効率よく励起され赤色の発光に好適な蛍光体及びそれを用いた発光装置を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者は上記目的を達成するために鋭意検討した結果、一般式が  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ln}_x\text{M}_3\text{O}_{12}$  で表される蛍光体（但し、 $0 \leq x < 2$ 、組成中の  $\text{Ln}$  は  $\text{Y}$ 、 $\text{La}$  及び  $\text{Gd}$  から選ばれた少なくとも1種であり、 $\text{M}$  は  $\text{W}$  及び  $\text{Mo}$  から選ばれた少なくとも1種である。）が、波長域  $220 \sim 550 \text{ nm}$  の紫外線又は可視光励起による赤色発光強度が高く、この赤色発光蛍光体を用いた発光ダイオードなどの発光装置は発光特性が優れていることを新たに見出し本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明の蛍光体は、以下の各項の発明からなる。

【0005】

(1) 一般式が  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ln}_x\text{M}_3\text{O}_{12}$  で表されることを特徴とする蛍光体。但し、 $0 \leq x < 2$ 、組成中の  $\text{Ln}$  は  $\text{Y}$ 、 $\text{La}$  及び  $\text{Gd}$  から選ばれた少なくとも1種であり、 $\text{M}$  は  $\text{W}$  及び  $\text{Mo}$  から選ばれた少なくとも1種である。

(2) 平均粒子径が  $50 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする上記(1)に記載の蛍光体。

(3) 赤色発光することを特徴とする上記(1)～(2)の何れかに記載の蛍光体。

(4) 上記(1)～(3)の何れかに記載の蛍光体と発光素子とを組み合わせた発光装置。

(5) 発光素子が窒化物系半導体発光素子であり、発光素子の発光波長が  $220 \text{ nm} \sim 550 \text{ nm}$  の範囲内であることを特徴とする上記(4)に記載の発光装置。

(6) 上記(1)～(3)の何れかに記載の蛍光体を用いた発光スクリーン。

(7) ユーロピウム酸化物もしくは加熱によりユーロピウム酸化物となる化合物と、イットリウム酸化物、ランタン酸化物、ガドリニウム酸化物もしくは加熱によりこれらの酸化物になる化合物の少なくとも一種と、タングステン酸化物、モリブデン酸化物もしくは加熱によりこれらの酸化物となる化合物の少なくとも一

種との混合物を800～1300℃で焼成することを特徴とする上記（1）に記載の蛍光体の製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明の蛍光体は220～550 nmの波長域の紫外線又は可視光により効率よく励起され発光することから、発光スクリーンや発光ダイオード、蛍光ランプ等の発光装置に有効に利用することができる。更に、本発明の蛍光体又は本発明の蛍光体を含む複数種の蛍光体を用いることにより、種々の発光色のLEDを作製することができ、白色LEDの場合は演色性や輝度を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の一般式 $\text{Eu}_{2-x}\text{Ln}_x\text{M}_3\text{O}_{12}$ （但し、 $0 \leq x < 2$ ，組成中のLnはY，La及びGdから選ばれた少なくとも1種であり，MはW及びMoから選ばれた少なくとも1種）で表される蛍光体においては、広範な組成範囲で非常に高い発光強度を得ることができる。

本発明の蛍光体においては、ユーロピウムイオンが発光イオンであるため、一般的には、発光強度はユーロピウム濃度に依存し、ユーロピウム濃度が最大するとき発光強度も最大となる。

一方、発光イオン濃度が高いと、（i）発光イオンの間に共鳴伝達による交差緩和が生じ、励起エネルギーの一部が失われる。（ii）発光イオン間の共鳴伝達による励起の回遊が生じ、これが結晶表面や非発光中心への励起の移行と消滅を助長する。（iii）発光イオン同士が凝集あるいはイオン対を形成することによって、非発光中心やキラ（蛍光抑制剤）に変わるなどの理由によって濃度消光が起こることが知られている。

上記の理由により、本発明の蛍光体においては、広範な組成範囲で高い発光強度を得ることができる。

【0008】

図1に、実施例1の蛍光体の発光に対する励起スペクトルを示す。図から、この蛍光体の励起スペクトルは、220 nmから550 nmの波長領域に存在し、

本発明の蛍光体はこの波長域の紫外線又は可視光により効率よく励起され赤色発光することがわかる。また、254nm紫外線でも効率よく励起されるため、通常の蛍光ランプ用としても有効に利用できる。

また、本発明の蛍光体は長波長紫外線～近紫外線（波長域300～410nm）により励起され発光するため、発光スクリーン、例えばコンクリートやガラス等に混入され装飾板や間接照明器具などに使用できる。この装飾板は、太陽光や通常の蛍光灯下でのディスプレイ効果とUVランプの出す長波長～近紫外線照射下でのディスプレイ効果により、装飾効果や間接照明効果を発揮するものである。

蛍光体の分布は、蛍光体を含有する部材、形成温度、粘度や蛍光体の形状、粒径、粒度分布などを調整させることによって種々形成させることができる。したがって、使用条件などにより蛍光体の分布濃度を、種々選択することができる。このような分布を分散性よく制御する目的で蛍光体の平均粒径は50μm以下であることが好ましい。

#### 【0009】

本発明の蛍光体は次のようにして得られる。原料化合物としては例えば、蛍光体原料として、加熱により酸化物を形成するユーロピウム化合物、イットリウム化合物及びタングステン化合物を用いた場合、各化合物について一般式 $\text{Eu}_{2-x}\text{Y}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ （但し、 $0 \leq x < 2$ ）の割合になるように秤取し、混合するか、又は必要に応じてこれら蛍光体原料にフラックスを加えて混合し、原料混合物を得る。この原料混合物をアルミナルツボ等に充填し、例えば大気中、800～1300℃で数時間焼成する。冷却後、ボールミル等で分散・粉碎処理を行い、必要に応じて水洗処理を施し、固液分離後、乾燥・解砕・分級して本発明の蛍光体を得る。

蛍光体原料としては、次のような酸化物又は加熱により酸化物を形成する化合物が好ましく用いられる。例えば、ユーロピウム化合物としては炭酸ユーロピウム、酸化ユーロピウム、水酸化ユーロピウム等、イットリウム化合物としては炭酸イットリウム、酸化イットリウム、水酸化イットリウム等、ランタン化合物としては炭酸ランタン、酸化ランタン、水酸化ランタン等、ガドリニウム化合物としては炭酸ガドリニウム、酸化ガドリニウム、水酸化ガドリニウム等、タングス

テン化合物としては酸化タングステン、タングステン酸等、モリブデン化合物としては酸化モリブデン、モリブデン酸等、の化合物、あるいはこれらの複化合物が好ましい。尚、上記以外にも、ユーロピウム、イットリウム、ランタン、ガドリニウム、タングステン及びモリブデンを含有する有機金属化合物等を用いて、加熱により、あるいは気相法や液相法により、本発明の蛍光体や、原料混合物を得ることが出来る。また、フラックスとしてはアルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、フッ化アンモニウム等が好ましく、例えば、蛍光体原料100重量部に対し0.01～1.0重量部の範囲で添加する。

#### 【0010】

本発明の蛍光体は220nmから550nmの紫外線又は可視光で効率よく励起されるため、蛍光ランプ用として有効であるだけでなく、本発明の蛍光体と発光スペクトルが220nmから550nmの波長域にある発光ダイオードと組み合わせることによって、種々の発光色のLEDに応用できる。例えば、本発明の蛍光体と、発光スペクトルが220～410nm内の紫外線又は近紫外線を放射する発光ダイオードを組み合わせると、発光色が赤色のLEDが得られる。

また、本発明の蛍光体と、発光スペクトルが400～550nm内の可視光を放射する発光ダイオードを組み合わせると、この可視光により励起され赤色発光蛍光体が放射する発光と発光ダイオードの可視光が混合された種々の発光色のLEDが得られる。さらに、本発明の蛍光体を含む複数種の蛍光体と上記発光ダイオードを組み合わせることによって種々の発光色のLEDを作製することができる。特に、白色LEDにおいて、本発明の蛍光体を用いることにより、演色性や輝度を向上させることができる。

#### 【0011】

本発明の発光装置はLEDや蛍光ランプなどの発光装置であるが、ここではLED発光装置について説明する。この発光装置は、本発明の蛍光体と220nmから550nmの波長域に発光する半導体発光素子を組み合わせてなる発光装置であって、半導体発光素子としてはZnSeやGaNなど種々の半導体が挙げられる。本発明で用いる発光素子は、発光スペクトルが220nmから550nmに発光可能なものであり、上記蛍光体を効率良く励起できる窒化ガリウム系化合



物半導体が好ましく用いられる。発光素子はMOCVD法やHVPE法等により、基板上に窒化物系化合物半導体を形成させて得られ、好ましくは $\text{In}_\alpha\text{Al}_\beta\text{Ga}_{1-\alpha-\beta}\text{N}$ （但し、 $0 \leq \alpha$ 、 $0 \leq \beta$ 、 $\alpha + \beta \leq 1$ ）を発光層として形成させる。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構造のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。

#### 【0012】

発光素子上に設ける上記蛍光体層は、少なくとも1種以上の蛍光体を単層又は複数層として層状に積層配置しても良いし、複数の蛍光体を単一の層内に混合して配置しても良い。上記発光素子上に蛍光体層を設ける形態としては、発光素子の表面を被覆するコーティング部材に蛍光体を混合する形態、モールド部材に蛍光体を混合する形態、或いはモールド部材に被せる被覆体に蛍光体を混合する形態、更にはLEDランプの投光側前方に蛍光体を混合した透光可能なプレートを配置する形態等が挙げられる。

又、上記蛍光体は発光素子上のモールド部材に少なくとも1種以上の蛍光体を添加しても良い。更に、上記蛍光体の1種以上の蛍光体層を、発光ダイオードの外側に設けても良い。発光ダイオードの外側に設ける形態としては、発光ダイオードのモールド部材の外側表面に蛍光体を層状に塗布する形態、或いは蛍光体をゴム、樹脂、エラストマー、低融点ガラス等に分散させた成形体（例えばキャップ状）を作製し、これをLEDに被覆する形態、又は前記成形体を平板状に加工し、これをLEDの前方に配置する形態等が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0013】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。尚、以下の実施例では発光スペクトルは、日本分光株式会社製FP-6500を用いて測定した。

【実施例1】 蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$ 粉末を68.89gと、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉



末を24.40 gと、 $Y_2O_3$ 粉末6.71 gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉碎・分級し、平均粒径4.5  $\mu m$ の $Eu_{1.4}Y_{0.6}W_3O_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395 nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度（相対強度、以下同じ）を100とした。この蛍光体の励起スペクトルを図1に示す。

#### 【0014】

【実施例2】 蛍光体構成原料として、 $WO_3$ 粉末を66.40 gと、 $Eu_2O_3$ 粉末を33.60 gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉碎・分級し、平均粒径5.8  $\mu m$ の $Eu_2W_3O_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395 nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は71だった。

#### 【0015】

【実施例3】 蛍光体構成原料として、 $WO_3$ 粉末を67.21 gと、 $Eu_2O_3$ 粉末を30.61 gと、 $Y_2O_3$ 粉末2.18 gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉碎・分級し、平均粒径4.7  $\mu m$ の $Eu_{1.8}Y_{0.2}W_3O_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395 nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は91だった。

#### 【0016】

【実施例4】 蛍光体構成原料として、 $WO_3$ 粉末を70.66 gと、 $Eu_2O_3$ 粉末を17.87 gと、 $Y_2O_3$ 粉末11.47 gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉碎・分級し、平均粒径5.1  $\mu m$ の $EuYW_3O_{12}$

なる蛍光体を得た。同蛍光体を 395 nm 励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は 96 だった。

【0017】

【実施例 5】 蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$ 粉末を 72.51 g と、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を 11.01 g と、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末 16.48 g を正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中 1000℃ の温度で 6 時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径 5.3  $\mu\text{m}$  の  $\text{Eu}_{0.6}\text{Y}_{1.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$  蛍光体を得た。同蛍光体を 395 nm 励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は 83 だった。

【0018】

【実施例 6】 蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$ 粉末を 74.47 g と、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を 3.77 g と、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末 21.76 g を正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中 1000℃ の温度で 6 時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径 5.8  $\mu\text{m}$  の  $\text{Eu}_{0.2}\text{Y}_{1.8}\text{W}_3\text{O}_{12}$  なる蛍光体を得た。同蛍光体を 395 nm 励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は 48 だった。

【0019】

【実施例 7】 蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$ 粉末を 66.34 g と、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を 30.21 g と、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 粉末 3.46 g を正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中 1000℃ の温度で 6 時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径 5.1  $\mu\text{m}$  の  $\text{Eu}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}\text{W}_3\text{O}_{12}$  なる蛍光体を得た。同蛍光体を 395 nm 励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は 89 だった。

【0020】

【実施例 8】 蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$ 粉末を 66.20 g と、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を 23.45 g と、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 粉末 10.35 g を正確に秤量し、これをボールミ

ルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.8  $\mu\text{m}$ の $\text{Eu}_{1.4}\text{Gd}_{0.6}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395 nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は99だった。

#### 【0021】

【実施例9】 蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$ 粉末を66.07 gと、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を16.71 gと、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 粉末17.21 gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.5  $\mu\text{m}$ の $\text{EuGdW}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395 nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は96だった。

#### 【0022】

【実施例10】 蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$ 粉末を65.94 gと、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を10.01 gと、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 粉末24.06 gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.5  $\mu\text{m}$ の $\text{Eu}_{0.6}\text{Gd}_{1.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395 nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は83だった。

#### 【0023】

【実施例11】 蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$ 粉末を65.80 gと、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を3.33 gと、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 粉末30.87 gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.8  $\mu\text{m}$ の $\text{Eu}_{0.2}\text{Y}_{1.8}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395 nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は53だった。



## 【0024】

【実施例12】蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$ 粉末を67.58gと、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を10.26gと、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 粉末22.16gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉碎・分級し、平均粒径5.8 $\mu\text{m}$ の $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{1.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は79だった。

## 【0025】

【実施例13】蛍光体構成原料として、 $\text{MoO}_3$ 粉末を57.89gと、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を33.03gと、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末9.08gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉碎・分級し、平均粒径4.7 $\mu\text{m}$ の $\text{Eu}_{1.4}\text{Y}_{0.6}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は88.4だった。

## 【0026】

【実施例14】蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$ 粉末を68.89gと、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を24.40gと、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末6.71gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉碎・分級し、平均粒径2.4 $\mu\text{m}$ の $\text{Eu}_{1.4}\text{Y}_{0.6}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は97だった。

## 【0027】

【実施例15】蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$ 粉末を68.89gと、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を24.40gと、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末6.71gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物

をボールミルにより細かく粉碎・分級し、平均粒径  $27.8 \mu\text{m}$  の  $\text{Eu}_{1.4}\text{Y}_{0.6}\text{W}_3\text{O}_{12}$  なる蛍光体を得た。同蛍光体を  $395 \text{ nm}$  励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は  $9.1$  だった。

#### 【0028】

〔実施例16〕 蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$  粉末を  $68.89 \text{ g}$  と、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  粉末を  $24.40 \text{ g}$  と、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末  $6.71 \text{ g}$  を正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中  $1000^\circ\text{C}$  の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉碎・分級し、平均粒径  $41.4 \mu\text{m}$  の  $\text{Eu}_{1.4}\text{Y}_{0.6}\text{W}_3\text{O}_{12}$  なる蛍光体を得た。同蛍光体を  $395 \text{ nm}$  励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は  $8.7$  だった。

#### 【0029】

〔実施例17〕 実施例1で得られた蛍光体を  $465 \text{ nm}$  励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は  $86.1$  だった。

#### 【0030】

〔実施例18〕 実施例1で得られた蛍光体を  $256 \text{ nm}$  励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は  $9.8$  だった。

#### 【0031】

〔比較例1〕 蛍光体構成原料として、 $\text{WO}_3$  粉末を  $75.49 \text{ g}$  と、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末  $24.51 \text{ g}$  を正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中  $1000^\circ\text{C}$  の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉碎・分級し、平均粒径  $6.2 \mu\text{m}$  の  $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  なる蛍光体を得た。同蛍光体を  $395 \text{ nm}$  励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は  $0$  だった。

#### 【0032】

〔比較例2〕 既存の  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$  蛍光体を  $395 \text{ nm}$  励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は  $18.2$  だった。

#### 【0033】

【実施例 19】 実施例 1 で得られた蛍光体をシリコンゴムに 20 質量%混合し、これを加熱プレス機を用いてキャップ状に成型した。これを、発光波長が 395 nm の近紫外線 LED の外側に被覆し、発光させたところ、赤色発光が認められた。また、温度 60℃ 90%RH 下で 500 時間点灯後においても蛍光体に起因する変化は認められなかった。

#### 【0034】

【実施例 20】 実施例 1 で得られた蛍光体と、青色発光蛍光体として  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$  と、緑色発光蛍光体として  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}, \text{Mn}$  とをシリコンゴムに前記順に 22.7 質量%、3.8 質量%、3.4 質量%混合し、395 nm 近紫外線発光素子上にマウントして白色 LED を作製したところ、得られた白色光の平均演色評価数は 89 だった。

#### 【0035】

【実施例 21】 実施例 1 で得られた蛍光体と、黄色発光蛍光体として  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  とをエポキシ樹脂に前記順に 8.8 質量%、17.6 質量%混合し、465 nm 青色発光素子上にマウントして白色 LED を作製したところ、得られた白色光の平均演色評価数は 81 だった。

#### 【0036】

【実施例 22】 実施例 1 で得られた蛍光体と、青色発光蛍光体として  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$  と、緑色発光蛍光体として  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}, \text{Mn}$  とをシリコンゴムに前記順に 22.7 質量%、3.8 質量%、3.4 質量%混合し、395 nm 近紫外線発光素子上にマウントして作製した白色 LED と、赤色発光蛍光体として  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、青色発光蛍光体として  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$  と、緑色発光蛍光体として  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}, \text{Mn}$  とをシリコンゴムに前記順に 45.8 質量%、3.8 質量%、3.4 質量%混合し、395 nm 近紫外線発光素子上にマウントして作製した白色 LED とを比較したところ、赤色発光蛍光体として  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$  を用いた場合よりも 2.7 倍の輝度を持つ白色光が得られた。

【産業上の利用可能性】

#### 【0037】



本発明の蛍光体は発光スクリーン、例えばコンクリートやガラス等に混入し、装飾板や間接照明器具などに使用できる。また発光ダイオード、蛍光ランプ等の発光装置に有効に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】 実施例1の蛍光体の励起スペクトル図である。

【書類名】 図面

【図 1】

